

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-072797

(43)Date of publication of application : 26.03.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

C01G 23/00

(21)Application number : 03-180482

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1991

(72)Inventor : OKANISHI SHIGEMI
SHIMAKAWA HAJIME
SAKAMOTO FUKASHI

(54) DRY DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize the high electrostatic chargeability of a toner to environmental changes of temp. and humidity and to obtain a dry developer giving a clear copied image by adding specified hydrophobic amorphous superfine titanium oxide particles to the toner.

CONSTITUTION: A volatile titanium compd. such as titanium halide is thermally decomposed or hydrolyzed to form amorphous superfine titanium oxide particles and the surfaces of the particles are immediately treated with an organosilane compd. such as isobutyltrimethoxysilane. The resulting hydrophobic amorphous superfine titanium oxide particles having 30-80wt.% hydrophobic degree are added to a toner by 0.01-5wt.%. Since the surfaces of the particles are made hydrophobic in the superfine state and the interiors of the particles are rich in adsorbed water, hydrophobic property is stabilized on a high level to environmental changes of temp. and humidity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2736574

[Date of registration] 16.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 7 2 7 9 7

(43) 公開日 平成 5 年 (1 9 9 3) 3 月 2 6 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03G 9/08				
C01G 23/00	Z	7202-4G		
		7144-2H	G03G 9/08	368
				371
				374

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平 3 - 1 8 0 4 8 2

(22) 出願日 平成 3 年 (1 9 9 1) 6 月 2 6 日

(71) 出願人 0 0 0 1 8 3 6 4 6

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 岡西 茂実

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 島川 一

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社内

(72) 発明者 坂本 不可止

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保田 藤郎 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 乾式現像剤

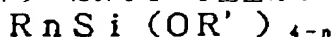
(57) 【要約】

【構成】 気相で揮発性のチタン化合物、例えばチタンハライド等を、熱分解或いは加水分解し、非晶質の酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該粒子の表面を、イソブチルトリメトキシシランなどのオルガノシラン化合物で処理することにより得られる、非晶質で、かつ、疎水性（疎水化度 3 0 ～ 8 0 重量 %）の酸化チタン超微粒子を、トナーに 0. 0 1 ～ 5 重量 % の割合で添加してなる乾式現像剤。

【効果】 本発明で用いる疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子は、超微粒子状態で表面を疎水化されており、しかも粒子内部に吸着水が多いため、温度・湿度環境の変化に対し、疎水性が高いレベルで安定した酸化チタン超微粒子となっている。本発明では、このような疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子をトナーに添加したものであるため、温度・湿度環境の変化に対し、帯電特性が高い状態で安定し、かつ、コピー画像の鮮明な乾式現像剤となっている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相で揮発性のチタン化合物を熱分解或いは加水分解し、非晶質の酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該粒子の表面をオルガノシラン化合物で処理することにより得られる、非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子を、トナーに 0.01～5 重量%の



(式中、n は 1～3 の整数を示し、R, R' は、それぞれアルキル基或いはフェニル基を示す。) で表されるアルキルアルコキシシランである請求項 1 記載の乾式現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、複写機やプリンター用の乾式現像剤に関し、詳しくは疎水性でアモルファスの酸化チタン超微粒子をトナーに添加することにより、温度・湿度等の環境の変化に対し、帯電量が安定であり、コピー画像が鮮明となる乾式現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、正帯電性キャリアと負帯電性トナーとから成る静電潜像現像用乾式現像剤において、前記負帯電性トナーに、後処理剤として、トナーに対して 0.05～1.0 重量%の疎水性シリカ微粉末(平均粒子径 100nm 以下)と、0.1～3.0 重量%の疎水性酸化チタン微粉末(平均粒子径 100nm 以下)とを、両微粉末の重量比が 1:5～1:1 になる状態で添加してなる静電潜像現像用乾式現像剤が提案されている(特公平 2-27664 号公報)。この静電潜像現像用乾式現像剤では、初期帯電量の低下や、流動性の低下を、疎水性シリカ微粉末の添加によって抑制し、そして、コピーの繰返しに伴って帯電量が上昇するという疎水性シリカ微粉末の欠点を、疎水性酸化チタン微粉末のもつ、帯電量を低下させようとする特性を利用して防止し、全体として、流動性が良好で、コピーの繰返しにかかわらず、帯電量の安定した現像剤を得ようとしている。

【0003】 しかしながら、この発明では、疎水性酸化チタン微粉末が結晶性であるため、高温高湿である夏条件と、低温低湿である冬条件とで、水蒸気の吸着量の差により、帯電量が大きく変動するという、実用上において致命的な欠点がある。さらに、該疎水性酸化チタン微粉末は凝集性が強く、透明性が低いため、コピー画像の鮮明性にも劣るという欠点がある。

【0004】 一方、アモルファス(非晶質)、球状の酸化チタン微粒子を含有させることを特徴とする乾式現像剤が提案されている(特開昭 62-28772 号公報)。しかしながら、この発明で用いる酸化チタン微粉末は親水性であるため、初期帯電量の制御が不充分であるという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、こ

割合で添加してなる乾式現像剤。

【請求項 2】 非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子が、吸着水を 1～10 重量%含むことを特徴とする請求項 1 記載の乾式現像剤。

【請求項 3】 オルガノシラン化合物が、一般式(1)【化 1】



のような従来の問題点を解決すべく鋭意研究を進めた結果、気相で揮発性のチタン化合物を熱分解或いは加水分解し、非晶質の酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該粒子の表面をオルガノシラン化合物で処理することにより得られる酸化チタン超微粒子が、アモルファス(非晶質)であり、しかも吸着水を多く含んでいるにもかかわらず、疎水性が高く、さらに分散性、透明性が高いものであることに着目し、この非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子をトナーに添加したところ、温度、湿度等の環境の変化に対し、帯電量が安定し、鮮明なコピー画像が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、気相で揮発性のチタン化合物を熱分解或いは加水分解し、非晶質の酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該粒子の表面をオルガノシラン化合物で処理することにより得られる、非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子を、トナーに 0.01～5 重量%の割合で添加してなる乾式現像剤を提供するものである。

【0007】 本発明で用いる非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子は、気相で揮発性のチタン化合物を熱分解或いは加水分解し、核となる非晶質の酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該粒子の表面をオルガノシラン化合物で処理することにより得られるものである。ここで核となる非晶質の酸化チタン超微粒子の具体的な製造法は、特開昭 60-18641 号公報、特開昭 61-201604 号公報に詳細に開示されている。

【0008】 すなわち、揮発性チタン化合物を、アルゴン、ヘリウム、窒素、酸素或いは空気等のキャリアーガス(希釈ガス)を用いて、気化又は霧化させ、加熱下(600℃以下、好ましくは 250～350℃の加熱下)で水蒸気と混合して加水分解させるか、或いは分解温度以上に加熱して熱分解することにより、核となる非晶質の酸化チタン超微粒子を製造することができる。

【0009】 ここで用いる、原料である揮発性チタン化合物の種類は、特に制限はなく、チタンの塩化物・アルコキシド・アセチルアセトネート等の揮発性を有し、気相中で熱分解或いは加水分解をした際に、アモルファスの酸化チタン超微粒子を生成するものを用いれば良い。これらを単独で、若しくは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0010】 本発明では、上記の如く気相法で、核となる酸化チタン超微粒子を生成させた後、直ちに該酸化チ

10

20

30

40

50

3

タン超微粒子に、気化または霧化せしめられたオルガノシラン化合物を混合し、引続き気相で処理し、該粒子の表面をオルガノシラン化合物で処理する。

【0011】ここでオルガノシラン化合物としては、表面改質の目的および反応性に依じて適宜選択すればよく、特に制限はない。具体的には例えば、シラン、アルキルアルコキシシラン、シロキサン、ポリシロキサン、



【0013】(式中、nは1～3の整数を示し、R, R'は、それぞれアルキル基或いはフェニル基を示す。)

【0014】で表わされるアルキルアルコキシシランを用いるのが好ましい。

【0015】上記一般式(1)で表わされるアルキルアルコキシシランとしては、例えば、イソブチルトリメトキシシラン、トリメチルトメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン等が挙げられ、特にイソブチルトリメトキシシランが好ましい。

【0016】本発明においては、このようなオルガノシラン化合物を、気化または霧化させて、キャリアガスと共に核となる酸化チタン超微粒子に混合し、気相で処理する。

【0017】ここで前記の揮発性チタン化合物や、上記のオルガノシラン化合物を、気化又は霧化する方法は特に限定されず、各物質の蒸気圧、熱分解温度等により決定され、例えば加熱方式、バブリング方式、噴霧方式、超音波噴霧方式などが用いられる。また、常温で固体であるような物質の場合は、加熱して昇華させるか、或いは融解させて蒸発させるか、さらには溶媒に溶解させた後、上記した各種方式などにより供給してもよい。このようにして、本発明で用いる非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子を得ることができる。

【0018】以下、本発明で用いる、非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子を製造する方法の一例を、図面により、具体的に説明する。第1図は、本発明で用いる非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子の製造に用いる装置の一態様を示す概略図である。

【0019】まず、前記した如き揮発性チタン化合物を、チャージポンプ1にて蒸発器2に送り込んで、気化又は霧化させると共に、キャリアガスポンプ3から供給されるキャリアガス(窒素ガスなど)により、反応器4のうちの超微粒子製造部4Aへ送り込む。

【0020】一方、必要により、水を前記キャリアガスと共に加熱器5へ導入して加熱水蒸気を調製し、この加熱水蒸気を同時に超微粒子製造部4Aへ送り込み、600℃以下、好ましくは250～350℃の加熱下、加水分解(或いは熱分解であってもよい)することにより、核となるアモルファス酸化チタン超微粒子が製造される。

【0021】この核となる酸化チタン超微粒子の平均粒子径は、0.005～0.1μm、好ましくは0.01～0.0

4

カップリング剤等の揮発性を有し、かつ、疎水性基及びチタンと結合する反応基を有するものを用いればよい。これらの中でも特に、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラシクロシロキサンや、次の一般式(1)

【0012】

【化2】

…(1)

5μmであり、粒径分布は、0.001～0.5μm、好ましくは0.005～0.1μmである。なお、このとき導入する水の量には、特に制限はないが、揮発性チタン化合物を加水分解するのに必要な理論量の5倍以上とすることにより、核となる酸化チタン超微粒子の粒径を小さくすることができ、一層透明性を向上させることができる。また、同様の理由により、揮発性チタン化合物の濃度を低くすることや、水との混合を急速に行わせることも、有効である。

【0022】次に、上記の如く、反応器4内の超微粒子製造部4Aで製造された、核となる酸化チタン超微粒子は、引続いて反応器4内の混合改質部4Bへ導入され、ここで蒸発器2'により、気化又は霧化せしめられたオルガノシラン化合物を混合され、気相で処理される。

【0023】第2図は、混合改質部4Bの一態様を示す説明図である。図中、符号6は核となる酸化チタン超微粒子Aの流路であり、符号7はオルガノシラン化合物Bの流路である。ここで核となる酸化チタン超微粒子Aの流路6と、オルガノシラン化合物Bの流路7とのなす角αは、特に制限はないが、0～90°とすることが好ましい。分解しやすい揮発性オルガノシラン化合物を用いた場合、この範囲外の角度とすると、オルガノシラン化合物単独の超微粒子が発生し、表面改質が行なわれず、超微粒子同士の混合物となりやすいため好ましくない。第2図では、両流路のなす角αが45°のものを示している。

【0024】このようにオルガノシラン化合物は、蒸発器2'により、気化又は霧化せしめられ、キャリアガスと共に混合改質部4Bへ供給されて、核となる酸化チタン超微粒子と混合される。

【0025】なお、核となる酸化チタン超微粒子と、オルガノシラン化合物とを混合するに際しては、次の

(1)～(3)のいずれかの場合に該当するようにすることが好ましい。

(1) まず第1には、オルガノシラン化合物の濃度は、核となる酸化チタン超微粒子の原料である揮発性チタン化合物の濃度以下とすることが好ましい。ここでいう濃度とは、キャリアガス、揮発性チタン化合物、オルガノシラン化合物、水蒸気(加水分解で行なう場合)及びその他のガスを含む全てのガスの合計mol量に対する、揮発性チタン化合物或いはオルガノシラン化合物のmol量の割合を示す。ここでオルガノシラン化合物の濃度

を、揮発性チタン化合物の濃度以上にした場合、オルガノシラン化合物が分解し易いものであると、オルガノシラン化合物の単独の超微粒子が発生し、表面改質が行なわれず、揮発性チタン化合物、オルガノシラン化合物別々の超微粒子の混合物となる可能性があるため好ましくない。

【0026】(2)次に、核となる酸化チタン超微粒子と、オルガノシラン化合物の混合は、前者の流速 u_1 と後者の流速 u_2 との比 u_2/u_1 が、0.1以上となるように行なうことが好ましく、通常、0.1~10、より好ましくは0.2~5、さらに好ましくは0.5~3とする。分解し易い揮発性チタン化合物を用いた場合には、この範囲外の流速比で混合を行なうと、オルガノシラン化合物単独の超微粒子が発生し、表面改質が行なわれず、揮発性チタン化合物、オルガノシラン化合物別々の超微粒子が発生する可能性がある。

【0027】(3)上記(1)や上記(2)に該当しなくともよい場合がある。すなわち、揮発性チタン化合物を気相中で加水分解或いは熱分解するときと同様の条件で、オルガノシラン化合物を加水分解或いは熱分解させた場合に得られる粒子の粒径が、核となる酸化チタン超微粒子の平均粒径以上、好ましくは2倍以上、さらに好ましくは5倍以上となるものを用いるか、或いは単独では粒子を生成しないような反応性の低いものを用いた場合である。このような条件を満たす化合物としては、例えばイソブチルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン等がある。なお、上記の如き両者の混合に際して、各々の流路のなす角 α を $0 \sim 90^\circ$ とすることが好ましいことは前述した通りである。

【0028】このように適正に混合された混合物は、混合改質部4Bにおいて気相で処理される。このときの反応温度は、 $0 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 300^\circ\text{C}$ である。ここで反応温度が 400°C 以上であると、オルガノシラン化合物が分解し易くなり、疎水性が低下しやすい。なお、この反応の際に、オルガノシラン化合物の分解を促進するため及びアモルファス酸化チタン超微粒子表面への反応を促進するために、水蒸気、アンモニア、ステアリルアミンなどのアミン等を供給してもよい。

【0029】また、核となる酸化チタン超微粒子が生成してから、オルガノシラン化合物と混合するまでの滞留時間は、1分以内、好ましくは10秒以内、さらに好ましくは1秒以内とする。この滞留時間を1分以上とすると、核となるアモルファス酸化チタン超微粒子の凝集が進み、超微粒子レベルでの表面疎水化ができなくなるため好ましくない。さらに、オルガノシラン化合物混合後の反応器中の滞留時間や流速には特に制約はないが、通常、滞留時間は $0.01 \sim 10$ 秒、流速は $0.01 \sim 50$ m/sの範囲で行なわれる。

【0030】叙上の如くして、本発明で用いる、表面改質された酸化チタン超微粒子(非晶質で疎水性の酸化チタン超微粒子)が得られる。この表面改質された酸化チタン超微粒子がアモルファス(非晶質)であることは、X線回折分析により明らかとなっており、しかも球状である。なお、得られた表面改質酸化チタン超微粒子を回収する方法は、特に制約はなく、通常のフィルター、電気集塵機等を用いて行なえばよい。第1図においては、フィルター8を用いて、表面改質された酸化チタン超微粒子を回収した例を示している。

【0031】このようにして得られた表面改質酸化チタン超微粒子の疎水性は、水-メタノール滴定法で測定した疎水化度で通常 $30 \sim 80\%$ である。水-メタノール滴定法の詳細は後述する。また、この超微粒子は、非晶質であるため、吸着水を $1 \sim 10$ 重量%含んでいる。もともと吸着水を多量に含んでいるため、温度湿度環境の影響を受けにくいという特徴を持っている。

【0032】本発明においては、このようにして得られた疎水性酸化チタン超微粒子を、トナーに添加する。なお、必要に応じて、キャリアーにも加えてもよい。この場合には、キャリアーの核粒子の被覆層に加える。ここでトナーの構成成分に関しては、既知のものを任意に使用でき、結着樹脂や着色剤などの他、磁性体や電荷制御剤等を使用することができる。結着樹脂としては例えば、ポリエステル、ポリスチレン、スチレンアクリル系樹脂、メタクリル樹脂及びこれらの誘導体或いはこれらの混合物を用いることができる。また、着色剤としては、カーボンブラック等の顔料や、染料を適宜用いれば良い。

【0033】トナーへの疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子の配合量は、 $0.01 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量%である。疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子の配合量が 0.01 重量%未満であると、帯電量の安定化に十分な効果がなく、一方、 5 重量%を超えて配合しても、効果は変化せず、不経済である。

【0034】トナーへの疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子の配合方法については、特に制限はなく、トナー製造時に配合し、ロールミルやヘンシェルミキサーや二軸押出混練機等で混練し、ピンミルやジェットミル等の粉砕機により粉砕して用いるか、或いは出来上がったトナーに添加混合しても良い。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明する。

【0036】実施例1

(1)疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子(以下、疎水性チタニアと略称する。)の製造
第1図に示す装置を用い、以下の如くして、疎水性チタニアAを製造した。チタンテトライソプロポキシサイド($\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$)をチャージポンプ1を用いて、 24.1 g/hr

7

の流量で、キャリアーガスポンベ 3 中の窒素ガス (1.5 Nm³/hr) と共に、200℃ に加熱した蒸発器 2 へ導入し、原料を完全に気化せしめた。一方、チャージポンプ 1' を用いて、1127 g/hr の水を、キャリアーガスポンベ中の窒素ガス (0.15 Nm³/hr) と共に、蒸発器 2' で気化させ、さらに、500℃ に加熱した加熱器 5 へ導入し、加熱水蒸気を調製した。このときの水蒸気の過剰量は理論量の 368 倍であった。この加熱水蒸気を、前記の如く気化せしめられた原料と共に、反応器 4 へ送り込み、反応器 4 のうちの超微粒子製造部 4 A で、260℃ の温度にて、原料を加水分解させ、超微粒子状酸化チタンを合成した。このときの反応器 4 へ送り込む速度は、原料側で 18.3 m/s、水蒸気側で 11.7 m/s であり、混合後の反応器 4 中の流速は 21.9 m/s であった。

【0037】一方、表面改質用のオルガノシラン化合物として、イソブチルトリメトキシシラン (iC₄H₉Si(OCH₃)₃) を、チャージポンプ 1' を用いて、10.8 g/hr の流量で、キャリアーガスポンベ 3 中の窒素ガス (1.5 Nm³/hr) と共に、200℃ に加熱した蒸発器 2' へ導入し、原料を完全に気化せしめた。この気化せしめられたイソブチルトリメトキシシランを、反応器 4 内の混合改質部 4 B にて、先に合成した超微粒子状酸化チタン及び加熱水蒸気を含む窒素流と混合し、260℃ で反応させ、表面がオルガノシランで改質された疎水性の超微粒子状の酸化チタンを得た。このときの混合改質部 4 B の流路 6 と流路 7 との成す角 α は 90° とした。また、気化せしめられたイソブチルトリメトキシシランを、混合改質部 4 B に送り込む速度は、18.3 m/s であり、超微粒子状酸化チタンの流速は 21.9 m/s であり、さらに混合後の混合改質部 4 B 中の流速は 2.5 m/s であった。また、超微粒子状酸化チタンが生成してから、イソブチルトリメトキシシランと混合するまでの滞留時間は、0.46 ミリ秒であり、混合改質部 4 B の滞留時間は 0.12 秒であった。得られた疎水性チタニア A の性状を下記の第 1 表に示す。

【0038】

【表 1】

第 1 表

項 目	結 果	測 定 方 法
平均粒子径	2 0 n m	(透過型電子顕微鏡写真)
結晶型	アモルファス	(X線回折)
粉末組成	TiO ₂ 換算のTi量 76.7wt % SiO ₂ 換算のSi量 10.2wt % C量 7.8wt % 水分量 2.9wt %	(蛍光X線分光分析) (蛍光X線分光分析) (LECO法) (熱天秤による500℃灼熱減量からC量を引いた値)
比表面積	1 3 9 m ² /g	(BET 法)
分散粒子径	1 3 7 n m	(エタノール中に100ppmに分散させ、光子相関法で測定)
吸光度	0.077	(エタノール中に100ppmに分散させ光路長10mmのセルに入れ自記分光光度計で測定、透明性の指標)
疎水化度	70 %	(水-メタノール滴定法: ビーカーに水50mlを入れ疎水性チタニアを0.2g水面に浮かべ、攪拌しながら水中にメタノールを滴下し疎水性チタニアが全て液中に沈んだ時のメタノールの滴定量をXmlとし、次式で算出した。) $\text{疎水化度} = \frac{X}{X+50} \times 100(\%)$

【0039】(2) 乾式現像剤の製造と評価
熱可塑性ポリエステル樹脂(数平均分子量: 約6000) 95重量部、カーボンブラックNA100(三菱化成工業社製) 4重量部、上記(1)で得られた疎水性チタニアAを1重量部配合したものを、ロールミルで150℃にて20分間混練した後、ジェットミルを用いて粉碎することによって、平均粒子径9μmのトナーを得た。上記トナー200gと、キャリアー(日本鉄粉製、商品名: EFV250/400)2800gとを混合して、2成分系乾式現像剤を調製した。この現像剤を、電子写真装置((株)リコー

製、商品名: PPC-900)に入れ、夏条件(30℃、80%RH)と、冬条件(10℃、15%RH)で、連続30000枚の複写試験を行ない、試験前後のトナーの帯電量をブローオフ法で測定し、それぞれ試験初期と最後の画像濃度及び地肌濃度を、反射濃度計で測定し、トナー飛散量、画像鮮明性を評価した。これらの結果を下記の第2表に示す。

【0040】実施例2

(1) 疎水性チタニアBの製造

実施例1(1)において、オルガノシラン化合物とし

て、イソブチルトリメトキシシラン($\text{iC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)の代わりに、フェニルトリメトキシシラン($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$)を12.1 g/hrの流量で供給したこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行ない、疎水性チタニアBを製造した。

(2) 乾式現像剤の製造と評価

上記(1)で得られた疎水性チタニアBを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様にして行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0041】実施例3

(1) 疎水性チタニアBの製造

実施例1(1)において、オルガノシラン化合物として、イソブチルトリメトキシシラン($\text{iC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)の代わりに、トリメチルメトキシシラン($(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$)を8.8 g/hrの流量で供給したこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行ない、疎水性チタニアCを製造した。

(2) 乾式現像剤の製造と評価

上記(1)で得られた疎水性チタニアCを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様にして行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0042】実施例4

(1) 疎水性チタニアBの製造

実施例1(1)において、オルガノシラン化合物として、イソブチルトリメトキシシラン($\text{iC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)の代わりに、1,2,3,4-テトラメチルテトラシクロシロキサン($-(\text{-CH}_2\text{HSiO-})_4-$)を14.8 g/hrの流量で供給したこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行ない、疎水性チタニアDを製造した。

(2) 乾式現像剤の製造と評価

上記(1)で得られた疎水性チタニアDを用いたこと以外は、実施例1(2)と同様にして行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0043】実施例5

実施例1(2)において、熱可塑性ポリエステル樹脂の代わりに、熱可塑性ポリスチレン樹脂(数平均分子量: 約9000)を用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0044】実施例6

熱可塑性ポリエステル樹脂(数平均分子量: 約6000) 95重量部、カーボンブラックMA100(三菱化成工業社製) 4重量部をロールミルで150℃にて20分間混練した後、ジェットミルを用いて粉碎し、さらに実施例1

(1)で製造した疎水性チタニアAを1重量部添加混合し、平均粒子径9 μm のトナーを得たこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0045】比較例1

実施例1(2)において、疎水性チタニアAの代わりに、疎水性チタニアとして、アエロジルT805(アナターゼ型、デグッサ社製のチタニアP-25をオクチルトリメトキシシランで疎水化したもの)を用いたこと以外は、実施例1(2)と同様の操作を行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0046】比較例2

(1) 親水性アモルファス酸化チタン超微粒子の製造
実施例1(1)において、オルガノシランを供給しなかったこと以外は、実施例1(1)と同様の操作を行なって、親水性のアモルファス酸化チタン超微粒子を製造した。

(2) 乾式現像剤の製造及び評価

上記(1)で得られた親水性アモルファス酸化チタン超微粒子を用いたこと以外は、実施例1(2)と同様にして行なった。結果を下記の第2表に示す。

【0047】

【表2】

10

20

30

第2表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
疎水性チタニアの種類			A	B	C	D	A	A	T805	親水性
平均粒子径 nm			20	20	20	20	20	20	35	20
結 晶 型			アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アモルファス	アナターゼ	アモルファス
粉末 組成	TiO ₂	wt%	76.7	77.2	79.9	71.2	76.7	76.7	92.2	89.5
	SiO ₂	wt%	10.2	6.3	5.8	17.3	10.2	10.2	2.6	0
	C	wt%	7.8	12.2	7.3	4.3	7.8	7.8	3.7	0.9
	水分	wt%	2.9	5.4	3.5	5.8	2.9	2.9	0	8.5
比 表 面 積 m ² /g			139	131	125	110	139	139	35	130
分 散 粒 子 径 nm			137	153	151	172	137	137	307	230
吸 光 度 (-)			0.077	0.145	0.132	0.232	0.077	0.077	1.732	0.845
疎 水 化 度 (%)			70	68	67	68	70	70	75	0
トナー平均粒子径 μm			9	9	9	9	10	9	10	10
トナー帯電量 (μC/g)	夏	試験前	-12	-11	-11	-10	-11	-12	-6	-5
	夏	試験後	-12	-11	-12	-11	-11	-12	-9	-7
	冬	試験前	-13	-12	-11	-11	-12	-12	-13	-9
	冬	試験後	-13	-13	-13	-12	-12	-13	-15	-11
画像濃度	夏	初期	1.4	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	0.7	0.8
	夏	最後	1.3	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3	0.5	0.6
	冬	初期	1.4	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	0.8	0.8
	冬	最後	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	0.5	0.6
地肌濃度	夏	初期	0.08	0.08	0.09	0.09	0.09	0.07	0.28	0.15
	夏	最後	0.09	0.09	0.09	0.09	0.10	0.08	0.32	0.18
	冬	初期	0.09	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.31	0.17
	冬	最後	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.35	0.19
ト ナ ー 飛 散 量			ほとんど無	微 少	微 少	微 少	ほとんど無	ほとんど無	多	少
画 像 鮮 明 性			良	良	良	良	良	良	不 良	不 良
総 合 判 定			非常に 良好	良 好	良 好	良 好	非常に 良好	非常に 良好	不 良	不 良

【0048】第2表によれば、実施例1～6の乾式現像剤は、比較例1～2の乾式現像剤と比較して、高温多湿の夏条件と低温低湿の冬条件とでトナー帯電量が一定となるため、画像濃度が高く、かつ、地肌濃度が低い、すなわちトナー飛散量が少なくなり、環状条件が変化しても常に鮮明な画像が得られることが判る。

【0049】

【発明の効果】本発明で用いる疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子は、超微粒子状態で表面を疎水化されており、しかも粒子内部に吸着水が多いため、温度・湿度

環境の変化に対し、疎水性が高いレベルで安定した酸化チタン超微粒子となっている。本発明では、このような疎水性アモルファス酸化チタン超微粒子をトナーに添加したものであるため、温度・湿度環境の変化に対し、帯電特性が高い状態で安定し、かつ、コピー画像の鮮明な乾式現像剤となっている。

【0050】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる非晶質で、かつ、疎水性の酸化チタン超微粒子の製造に用いる装置の一態様を示す概略

図である。

【図 2】反応器内の混合改質部の一様様を示す説明図である。

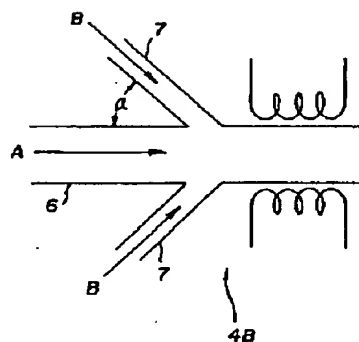
【符号の説明】

- 1, 1', 1'' チャージポンプ
2, 2', 2'' 蒸発器
3 キャリヤーガスポンプ
4 反応器

- 4 A 超微粒子酸化チタン製造部
4 B 混合改質部
5 加熱器
A 超微粒子酸化チタン
B オルガノシラン化合物
6 超微粒子酸化チタンの流路
7 オルガノシラン化合物の流路
8 フィルター

【図 2】

第 2 図



【 図 1 】

第 1 図

